Beiträge

zum

Nachweis des Quecksilbers

in chemisch-forensischen Fällen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

N. H. Stinghe,

geb. in Kronstadt (Siebenbürgen).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Ausser dem Arsen gibt wohl keines der Metallgifte so oft Veranlassung zu Unglücksfällen als das Quecksilber und seine Verbindungen.

Diese Vergiftungen sind ausser denen, die in verbrecherischer Absicht herbeigeführt wurden, Folgen andauernder Beschäftigung mit Quecksilberpräparaten, Benutzung von Schminke, die aus Salzen dieses Metalls zusammengesetzt ist, so wie der Behandlung von Kranken mit Quecksilber durch Unberufene[1]), was leider in Rumänien noch heute, trotz der Strenge des Gesetzes und der harten Strafe, die bei derartigen Vorkommnissen verhängt werden, allzu häufig vorkommt.

Obwohl durch die rasche Entwicklung der Chemie die Methoden zum Nachweis des Quecksilbers wesentlich vermehrt und vervollkommnet worden sind, stösst der Experte dennoch häufig auf Schwierigkeiten, die durch das Verhalten des Quecksilbers und seiner Salze bei verschiedenen Temperaturen und Reagentien gegenüber veranlasst werden.

Während meiner 9jährigen Praxis in der gerichtlich-chemischen Sektion des Universitäts - Laboratorium in Bukarest, hatte ich wiederholt Gelegenheit, die Unzulänglichkeit der einzelnen Bestimmungsverfahren zu konstatiren, was mich bewog einige Beiträge zum Nachweis des Quecksilbers in forensischen Fällen als Dissertation vorzulegen.

1) Sogenannte heilkundige Entzauberinnen.

Wie gross die Häufigkeit der Quecksilberintoxicationen in Rumänien, ist mag nachfolgende statistische Skizze erhellen.

Während in Frankreich[1]) vom Jahre 1845—1885 also in einem Zeitraum von 40 Jahren kaum 8 Fälle[2]) bekannt wurden, kamen mir in meiner 9jährigen Praxis 35 Fälle von Quecksilbervergiftungen vor.

Im Jahre 1883.

L. Z.	Z. der Expedition.	Gefundene Gifte.
1	170	Hg nur qualitativ
2	205	Hg „ „
3	212	Hg „ „
4	267	Hg + Sb „
5	269	Hg + Sb + Cu qualitativ
6	327	Hg qualitativ
7	372	Hg „
8	376	Hg „
9	437	Hg „

Im Jahre 1884.

1	284	Hg qualitativ
2	292	Hg + J „
3	410	Hg „
4	414	Hg „

Im Jahre 1885.

1	115	Hg = 1,260 gr
2	181	Hg = 0,580 gr
3	474	Hg wenig

1) Die statistischen Daten aus Deutschland und Oesterreich konnte ich nicht erhalten.

2) Chapuis, Précis de Toxicologie S. 193.

L. Z.	Z. der Expedition.	Gefundene Gifte.
4	487	Hg; auf mechanischem Wege wurde aus dem Magen 5,0 gr metallisches Hg gewonnen. Aus den Assimilations-Organen analytisch 0,070 gr abgeschieden.
	Im Jahre 1886.	
1	178	Hg nur qualitativ
2	385	Hg; unter dieser Zahl waren Organe von 2 Leichen eingesendet. Beide enthielten Hg.
3	388	Hg qualitativ
4	457	Hg „
5	472	Hg „
	Im Jahre 1887.	
1	314	Hg „
	Im Jahre 1888.	
1	11	Hg = 0,439 gr
2	633	Hg qualitativ.
	Im Jahre 1889.	
1	678	Hg = 0,090 gr
2	713	Hg in 1200 gr Organe 0,170 gr
3	979	Hg nur qualitativ.
	Im Jahre 1890.	
1	19	Hg = 0,1355 gr
2	95	Hg = 0,040 gr
3	101	Hg = 0,012 gr

L. Z.	Z. der Expedition.	Gefundene Gifte.
4	214	Hg mechanisch aus dem Magen gewonnen, nicht gewogen
5	300	Hg = 0,060 gr aus den Assimilations-Organen
6	359	Hg = 0,004 gr
7	539	Hg nur qualitativ.

Bei diesen Expertisen ist bald die Fällungs- bald die elektrolytische und bald die Amalgamirungs-Methode nach Dr. Ludwig in Anwendung gebracht worden.

Da das Justiz-Ministerium die Veröffentlichung weiterer Detailles nicht gestatten kann, musste ich mich bei der Verfassung vorliegender statistischen Skizze auf die 3 angeführten Rubriken: Laufende Zahl, Expeditions-Nummer des Befundes und nachgewiesene Metallgifte beschränken.

Nach den Versuchen von Müller und Voit[1]) (1870) geben alle Quecksilberverbindungen mit Eiweis, bei Gegenwart von Chlornatrium, ein lösliches Doppelsalz: das Quecksilberchlorid-Albuminat. Wird daher irgend ein Quecksilberpräparat in den menschlichen Körper eingeführt, so bildet sich alsbald diese Doppelverbindung, da alle Bedingungen zu ihrer Entstehung vorhanden sind.

Die Untersuchungen von Christison, Bärensprung, Donwon und später die von Voit zeigen aber, dass das Quecksilberchlorid-Albuminat im Organismus einer weiteren Umwandlung unterworfen ist; es wird nämlich das Chlor abgespalten und als Endprodukt verbleibt das Quecksilberoxyd-Albuminat.

Aus den Albuminaten kann das Metall durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, worauf in forensischen Fällen ein besonderes Augenmerk zu richten ist.

---

1) Encyclopädie der gesammten Heilkunde, 16. B. S. 315.

Gorup-Besanez sagt[1]): „Es ist eine bekannte und forensisch sehr wichtige Thatsache, dass in den Organismus eingeführte Metalle sich vorzugsweise in der Leber lokalisiren und hier auch dann noch in nachweisbarer Menge vorhanden sind, wenn sie sich anderswo nicht mehr nachweisen lassen. Am häufigsten finden sich in der Leber von derartigen Metallen: Blei, Kupfer, Quecksilber, Zink, Arsen und Antimon."

Dass auch das Zellgewebe der Knochen Quecksilber accumulirt, beweisen die Mittheilungen von Hufeland und Lübe[2]), Otto (1824)[3]) und Rockitansky.

Da in den meisten gerichtlich-chemischen Expertisen nicht einfache Lösungen der Quecksilbersalze vorliegen, sondern die Untersuchung sich auf mehr oder minder innige Gemische derselben mit Excretionen, Leichentheilen, Kleider- und Sargüberreste sowie auch Erde erstreckt, ist die Prozedur wesentlich beeinträchtigt, denn in allen diesen Gemischen kann das Metall entweder mechanisch eingeschlossen oder aber chemisch gebunden enthalten sein. In beiden Fällen ist es von organischer Substanz begleitet, welche eben die Trennung bedeutend erschwert; daher ist die Entfernung derselben eine absolute Nothwendigkeit.

Zu diesem Zwecke wurden nun von Orfilla, Rapp, Devergier, Bars, Schneider, Otto, Mohr, Graham, Wöhler, Schneider-Tyfe, Danger-Flandin, Pouchet, Filhol, Liebig-Ludwig, Pfaff, Chittenden-Donaldon, Jeserich, Sonnenschein, Verryken, Fresenius-Babo etc. Methoden vorgeschlagen, denen allen die Oxydation der organischen Substanz zu Grunde liegt.

---

1) Gorup-Besanez, Lehrb. d. phys. Chemie, I. Aufl. S. 707.

2) Real-Encyclopädie der ges. Heilkunde, 16. B. S. 316.

3) Virchow's Archiv, Tom. XVIII S. 364.

4) Pathologische Anatomie, 1856, Bd. II S. 140.

Die Hauptbedingungen für die Brauchbarkeit dieser Methoden sind folgende:

1) Darf durch die Oxydation keines der Metalle oder ihrer Verbindungen in Verlust gerathen.

2) Müssen alle oder wenigstens der grösste Theil der Metallgifte in eine Form übergeführt werden, die eine Fällung oder Trennung durch die gewöhnlichen analytischen Operationen zulässt.

3) Darf sie nicht übermässig viel Zeit- und Materialaufwand beanspruchen.

Nach meinen Erfahrungen verdient von allen anderen Methoden die von Fresenius-Babo ausgearbeitete den Vorzug, da sie nicht nur allein den drei Hauptanforderungen vollkommen entspricht, sondern alle Metalle mit Ausnahme des Silbers und Thalliums in Lösung bringt, es wäre daher berechtigt, wenn man dieselbe nicht nur als ein Zerstörungs- oder Eliminationsverfahren der organischen Substanz, sondern auch als eine Auflösungsoperation der Metalle betrachten würde.

Im Nachfolgenden werde ich der Vollständigkeit wegen diese Methoden in der Form, wie ich sie seit einigen Jahren in Anwendung bringe, beschreiben.

Die zu untersuchende Substanz wird, nachdem sie wenn nöthig entsprechend zerkleinert wurde, mit dem gleichen Gewicht konzentrirter Chlorwasserstoffsäure in einer Porzellanschale übergossen, dann für je 500 gr der verdächtigen Substanz 5 gr chlorsaures Kali zugesetzt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des frei werdenden Chlors überlassen. Durch diese Maceration werden die Gewebe stark aufgelockert, indem das Chlor fast ganz in der Flüssikeit absorbirt bleibt und somit in seiner ganzen Menge auf das Gewebe wirkt.

Die vollständige Oxydation und Auflösung der Metalle geschieht dann, indem man die Schale sammt ihrem Inhalt

auf ein mässig erhitztes Wasserbad stellt und in kleinen Portionen noch 5 gr chlorsaures Kali für je 500 gr der Substanz zusetzt. Es gelingt auf diese Weise in kurzer Zeit alles Organische, bis auf das Zellengewebe und die Fettsubstanz, zu zerstören. Sollten die angeführten Quantitäten Clorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali nicht hinreichen, um die Oxydation zu beendigen, so müssen dieselben entsprechend vergrössert werden, jedoch ist es rathsam, mit dem chlorsauren Kali sparsam zu sein, da das überschüssige Chlor bei den folgenden Operationen äusserst nachtheilig wirkt.

Die Beendigung des Oxydationsprozesses erkennt man daran, dass der ganze Inhalt der Schale eine homogene Masse bildet und die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Bei Gegenwart von Alkohol geht die Oxydation so heftig vor sich, dass Explosion eintreten kann. Um diese Gefahr zu beseitigen, unterwerfe ich die zu untersuchende Substanz, wenn dieselbe Alkohol enthält, einer Evaporation auf dem Wasserbade, bevor ich die Oxydation einleite.

Durch dieses Verfahren ist man in der Lage, ohne einem Verluste durch Verflüchtigung ausgesetzt zu sein und ohne grossen Materialaufwand in kürzester Zeit die Metallgifte in eine Form zu bringen, aus der sie leicht durch die gewöhnlichen analytischen Operationen einzeln abgeschieden und durch charakteristische Reaktionen konstatirt werden können.

Die in der Schale befindliche Masse wird nach den Angaben der meisten Autoren noch heiss filtrirt.

Da aber bei der Filtration der heissen Flüssigkeit ein grosser Theil der Fettsubstanz mit in das Filtrat übergeht, welche den nachfolgenden Operationen hindernd im Wege steht, filtrire ich stets kalt und bekomme auf diese Weise eine fettfreiere Lösung der Metalle.

Auf dem Filter bleibt nebst dem unzerstörtem Zellgewebe das Chlorsilber und das Chlorthallium.

Im Filtrat befindet sich das Arsen als Arsensäure, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und das Chrom als Chloride; ausser den Metallverbindungen enthält es noch freies Chlor, Chlorwasserstoffsäure, chlorsaures Kali, die Oxydationsprodukte der organischen Substanz, wie Kohlensäure, Stickstoff und andere; ferner Phosphate, Chloride und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden sowie Bestandtheile der organischen Gewebe.

Aus dieser Lösung können die genannten Metalle entweder durch Reagentien oder mittels der Elektrolyse abgeschieden werden.

Fällungs-Methode durch H_2S.

Zum Zwecke der Fällung der Metalle mittelst Schwefelwasserstoff wird in die nach der Oxydation erhaltene klare Lösung derselben und den Waschwässern Schwefelwasserstoff eingeleitet, der nach 24stündigem Stehen entstandene Niederschlag mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelammonium und 3 Theilen Wasser behandelt; durch Filtration werden die in Schwefelammonium löslichen Schwefelmetalle der II. Gruppe von denen der I. Gruppe getrennt.

Einige Autoren verarbeiten den auf dem Filter befindlichen Rückstand, so wie er ist, weiter, indem sie denselben mit Salpetersäure behandeln, wobei alle anderen Metalle mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers gelöst werden; andere wieder unterwerfen ihn, um die letzten Spuren organischer Substanz zu entfernen, einer nochmaligen Oxydation mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure und

fällen die zweite Lösung abermals mit Schwefelwasserstoff [1]).

Dragendorff[2]), Otto, Mohr, Rabuteau, Chapius u. A. lösen das Schwefelquecksilber in Königswasser, dampfen zur Trockene ein und nehmen den Rückstand mit Wasser auf, benützen dann diese Lösung zur Ausführung der charakteristischen Erkennungsreactionen des Quecksilbers.

Andere, wie Prof. Dr. Ludwig [3]), theilen den Niederschlag in zwei Theile und glühen einen Theil in einem Porzellantiegel, verbleibt kein Rückstand, so war nur Quecksilber vorhanden; der zweite Theil wird, mit Natriumkarbonat und Cyankali gemischt, in einem Reduktionsröhrchen erhitzt. Ein Theil des entstehenden Quecksilberbeschlags wird in Königswasser gelöst, zur Trockene verdampft und wieder in Wasser gelöst. Mit dieser Lösung führt er die Erkennungsreactionen aus.

Bei dieser Methode begegnen wir schon bei der ersten Operation einem Uebelstand, der in der Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in starken Säuren besteht. Ist nämlich viel freie Säure in der zu fällenden Flüssigkeit, so ist die Präzipitation des Quecksilbers verzögert oder sogar keine vollständige.

Ein schwerer zu beseitigender Fehler dieses Verfahrens ist die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in gelbem Schwefelammonium in der Kälte, eine Beobachtung, die auch Claus [4]) und Fresenius [5]) bestätigen. Wenden wir

---

1) Ludwig, Medizinische Chemie. Wien und Leipzig 1885 S. 243, 244.

2) Dragendorff, Ermittelung von Giften. Göttingen 1888 S. 360.

3) Ludwig, Medizinische Chemie. Wien u. Leipzig 1885 S. 243.

4) Otto, Ausmittelung der Gifte S. 162.

5) Ebendaselbst u. Fresenius, Quant. Analyse S. 183.

bei der Lösung eine höhere Temperatur an, so umgehen wir zwar die Gefahr, irgend welche wägbare Mengen von Quecksilber zu verlieren, setzen uns aber einer anderen aus, und zwar der, dass ganz erhebliche Quantitäten Kupfer mit in Lösung übergehen [1]).

Sehen wir jedoch von diesen Fehlern gänzlich ab und betrachten die weiteren Operationen etwas näher, so werden wir uns gestehen müssen, dass durch die Theilung der Schwefelmetalle in zwei Theile (Verfahren nach Ludwig) bei Vorhandensein geringer Quantitäten Quecksilber der genaue Nachweis desselben sehr beeinflusst, auch ganz unmöglich gemacht werden kann.

Trennen wir jedoch mit Salpetersäure und lösen dann das zurückbleibende Schwefelquecksilber in Königswasser, so ist es unbedingt nöthig, diese Lösung für die folgenden Operationen zur Trockene zu verdampfen. Nun ist aber bekannt, dass das Quecksilberchlorid ein äusserst flüchtiger Körper ist, der schon bei der Temperatur des Wasserbades in ganz erheblichen Mengen verdampft. Eine Thatsache, die zuerst von A. Mayer 1878 und dann von P. Leuo 1886 bestätigt wurde.

Nachfolgende Versuche, ausgeführt von A. Mayer [2]), geben uns ein deutliches Bild über den Fehler, der durch das Abdampfen bedingt ist.

1) Quecksilberchlorid in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst auf Zusatz von Salzsäure zur Trockene verdampft verblieben:

von 48,5 mgr 4,9 %
„ 173 „ 52,3 %;

189,8 mgr Quecksilberchlorid, die nach dem Abdampfen des Wassers noch auf dem Wasserbade gelassen wurden, verflüchtigten sich nach 9 Stunden fast vollständig.

1) Fresenius, Quantitative Analyse S. 186.
2) Fresenius Zeitschrift 17. Jahrg. S. 404.

2) Die Lösung des Quecksilberchlorides wurde auf Zusatz von 5 gr Chlornatrium abgedampft, es verblieben:

von 132,0 mgr nur 91,6% Quecksilber
„ 177,7 „ „ 90,4 „ „
„ 460,5 „ „ 88,2 „ „
„ 59,7 „ „

Bei weiterem Erhitzen des trockenen Rückstandes auf dem Wasserbade ergaben sich noch grössere Verluste.

Nach 3 - 4stündigem Erwärmen verblieb:

von 183,8 mgr nur 83,8%
„ 205,0 „ „ 77,5%.

M. T. Leuo[1]) fand bei der Untersuchung von Speiseüberresten auf flüchtige Gifte, dass bei der Destillation ein dunkelgefärbter Körper in die Vorlage überging, der auf die Oberfläche der Flüssigkeit, feine Täfelchen bildend, schwamm. Auf einen Filter gebracht vereinigten sich dieselben alsbald zu kleinen Kügelchen, die als Quecksilber erkannt wurden.

Aus dem Angeführten geht es wohl deutlich hervor, dass der Fällungsmethode Fehler anhaften, wenn erhebliche Mengen Quecksilber in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind und von vornherein auf eine genaue quantitative Bestimmung verzichtet wird.

Elektrolytische Methode.

Die Abscheidung der Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch den elektrischen Strom ist nach den verschiedenen Methoden von C. A. Kohn[2]), Classen, R. Ludwig, W. S. Haskinson, Edgar F. Shmith, E. B.

1) Chemiker-Zeitung Nr. 18 S. 1886.
2) Zeitschrift für angewandte Chemie 1891 Heft 12 S. 379.

Kuerr[1]), Mayençon und Bergeret, Danger und Flaudin[2]), Wolff, Blankenese[3]) Smithson etc. ausgeführt worden.

Diese Methoden zerfallen in zwei Gruppen:

1) Solche, welche den Strom in der zu untersuchenden Lösung selbst erzeugen.

2) Solche, welche den Strom ausserhalb der zu untersuchenden Lösung erzeugen.

Ich glaube auf die Beschreibung der ersteren Methode verzichten zu können und gehe daher über zur kurzen Besprechung jener Verfahren, welche den elektrischen Strom ausserhalb der zu prüfenden Lösung erzeugen.

Einige benützen zu dieser Operation diejenige Lösung, welche nach der ersten Oxydation der organischen Substanz resultirt, andere wieder fällen zuerst in der ersten Lösung mit Schwefelwasserstoff die Metalle der ersten von denen der zweiten Gruppe durch Behandeln mit Schwefelammonnium, oxydiren die Schwefelmetalle der ersten Gruppe von neuem und unterwerfen diese zweite Lösung der Elektrolyse. Viele endlich entfernen alle Metalle nach dem bei der Fällungsmethode angeführten Verfahren und lösen das zurückbleibende Schwefelquecksilber in Königswasser, worauf sie dasselbe aus dieser Solution durch den elektrischen Strom fällen.

Als Stromerzeuger eignen sich am besten die Bunsen'schen Elemente, die einen konstanten Strom liefern[4]). Als Kathode dient ein Stab oder besser eine Platte von Gold. Die Elektroden werden mit den beiden Rheophoren der

---

1) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft VIII 24, XVIII 103, XIX 15, XXV 404.

2) Chapius, Précis de toxicologie. Paris 1889 S. 202—207.

3) Pharm. Centralhalle Nr. 28, 14. Juli 1888 S. 342.

4) Dragendorff, Ermittelung der Gifte 1888 S. 432.

Batterie in Kontakt gebracht und 2—4 cm von einander entfernt in die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung getaucht.

Nach 12—16 stündiger Einwirkung des Stromes bei gewöhnlicher Temperatur werden die Elektroden herausgenommen, die Kathode gereinigt und getrocknet, dann in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt.

Mit dem entstehenden Metallbeschlag können nun die Erkennungsreactionen ausgeführt werden.

Die elektrolitischen Methoden wurden vielfach anempfohlen, obwohl die Resultate, die sie liefern, nicht gerade die besten sind. Gar oft ist nicht nur eine quantitative, sondern selbst eine qualitative Abscheidung des Quecksilbers unmöglich.

Gestützt auf meine Erfahrungen kann ich behaupten, dass die Lösung der Metalle, erhalten durch die Zerstörung der organischen Substanz, direkt auf keinen Fall der Elektrolyse mit Erfolg unterworfen werden kann, weil diese Flüssigkeit stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge Fettsubstanz in Suspension enthält. Vermöge ihres geringen spezifischen Gewichts sammelt sich diese bei ruhigem Stehen der Lösung auf der Oberfläche in feinen Tropfen an, welche beim Eintauchen der Elektroden an derselben haftend bleiben und somit die ganze Oberfläche oder einen Theil derselben isoliren; das Quecksilber kann sich daher nicht auf die ganze Fläche vertheilen, sondern ist auf die fettfreien Stellen angewiesen, was die vollständige Fällung auf das empfindlichste verzögert. Ausser diesem Umstand ist noch ein schwer wiegender zu erwähnen, und zwar der, dass in dieser ersten Lösung auch andere Metalle enthalten sein können, die durch den elektrischen Strom aus saurer Lösung reduzirt werden.

Trennen wir die Schwefelmetalle der ersten Gruppe von denen der zweiten, so schleicht sich der schon bei der Fällungsmethode erwähnte Uebelstand ein, nämlich die

Lösung eines Theiles Quecksilber in dem genannten Reactiv (Schwefelammonium).

Ausserdem muss das Quecksilber entweder durch Königswasser oder mit Salzsäure und chlorsaures Kali in das lösliche Chlorid übergeführt werden. In beiden Fällen haben wir aber freies Chlor in der Lösung, welches die Reduktions des Quecksilbers verhindert, und daher muss das Chlor durch Abdampfen der Lösung ausgetrieben werden.

Wie gefährlich das Erwärmen einer Quecksilberchlorid haltigen Flüssigkeit für das Resultat ist, habe ich bereits bei der Fällungsmethode zur Genüge bewiesen.

Ferner kann jenes Verfahren, das zuerst alle Metalle der I. und II. Gruppe vom Quecksilber trennt und dann dasselbe aus der letzten Lösung in Königswasser elektrolytisch abscheidet, nicht zu den Trennungsmethoden gerechnet werden, da ja dieses Metall allein sich in der Flüssigkeit befand. Es kann nur als eine Erkennungsreaction qualifizirt werden, ausserdem haftet ihr auch der Kapitalfehler an, dass die Lösung freies Chlor enthält, welches ein Abdampfen, somit einen Verlust an Quecksilber voraussetzt.

Betrachten wir nun die einzelnen Verfahren für sich und beginnen mit dem primitivsten, wornach der Strom in der zu fällenden Flüssigkeit selbst durch Einführen einer mit einem Zinkstabe verbundenen Kupferplatte hervorgerufen wird, so stossen wir hier auf den Uebelstand, dass sich das Quecksilber nicht nur auf das Kupferblech absetzt, sondern auch auf dem Zink niederfällt, insbesondere dann, wenn die Kupferplatte bereits mit einer dickeren Schichte des gefällten Metalls überzogen ist, was offenbar durch den Umstand hervorgerufen wird, dass der Strom nunmehr nicht durch Zink und Kupfer, sondern durch Quecksilber und Zink hervorgerufen wird, wodurch der Zinkstab zur Kathode wird.

Dasselbe gilt auch für die Smithson'sche Kette, obwohl sie in der Form viel vorgeschrittener erscheint.

Chapuis[1]) sagt, dass dieses Verfahren nicht anwendbar ist, sobald es sich darum handelt, kleine Mengen von Quecksilber nachzuweisen.

Es ist seiner Meinung nach das Weisswerden der Goldplatte und Wiedererscheinen der gelben Farbe derselben beim Erhitzen kein genügender Beweis für die Gegenwart des Quecksilbers und in der That beschlägt sich die Goldplatte selbst in solchen Flüssigkeiten, die keine Metallsalze enthalten aber schwach sauer sind, wie auch in verdünnten Natriumchlorid-Lösungen, was offenbar nur durch die Auflösung und sofortige Fällung des Zinns bedingt sein kann, das dann durch Wärme sich leicht verflüchtigen lässt.

Auch dieses Verfahren verletzt eines der Grundbedingungen, welche die forensische Chemie von jeder brauchbaren Methode fordert, nämlich die Verwendbarkeit der Lösung für die weiteren Untersuchungen.

Aber nicht nur bei diesem Verfahren ist Abscheidung des Quecksilbers beeinflusst, sondern auch nach denen, wo der Strom ausserhalb der zu untersuchenden Flüssigkeit erzeugt wird und wo die Elektroden aus solchen Metallen verfertigt sind, die durch die Säuren nicht angegriffen werden.

Ich habe stets bei Anwendung der elektrolytischen Methode, sei es nun das Verfahren Danger und Flaudin, oder das sogenannte vereinfachte Verfahren von Wolff, Blankenese, dass sobald die Kathode mit Quecksilber überzogen ist, die Abscheidung auf der Anode beginnt. Dasselbe Phänomen konstatirte auch einer meiner Kollegen bei elektrolytischer Fällung von Kupfer, Blei und Antimon, die ihm von Seite des Herrn Direktors unseres In-

1) Précis de toxicologie S. 202—207.

stitutes zur Analyse übergeben wurde. Als Elektroden dienten hiebei eine Platinspirale (Anode) und ein hohler auf beiden Enden offener Platinzylinder[1]) (Kathode). Sobald die Kathode vollständig mit Kupfer bedeckt war und die Schichte eine gewisse Stärke erlangte, begann die Abscheidung auf der Anode, was offenbar nur dadurch erklärt werden kann, dass die Kupferschichte auf der Kathode mit der Platinspirale in der saueren Flüssigkeit einen elektrischen Strom hervorruft, wodurch die frühere Anode zur Kathode wird, was durch die Stellung der beiden Metalle Kupfer und Platin in der elektrischen Spannungsreihe gegeneinander vollkommen begründet ist.

Es folgt aus dem Angeführten, dass ein gewisses Verhältniss zwischen der Oberfläche der Kathode und der Quantität des zu fällenden Metalls nicht überschritten werden darf, wenn man das an und für sich etwas zeitraubende Verfahren nicht durch Wechseln der Kathoden langwieriger machen will.

Wie ich schon früher erwähnt habe, darf man, auf den Umstand gestützt, dass sich auf der Kathode ein Metallbeschlag gebildet hat, der in der Wärme sich verflüchtigt, nicht Schlüsse ziehen auf die Anwesenheit von Quecksilber, da bekanntlich die Arsensäure und Arseniksäure sich unter den nämlichen Bedingungen wie das Quecksilberchlorid leicht reduziren lassen; es ist mithin die Ausführung der charakteristischen Reactionen des Quecksilbers mit dem erhaltenen Metallbeschlag unerlässlich, hiebei sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass das Arsenjodid dem Quecksilberjodid ähnlich ist.

Die Zuverlässigkeit dieser Methoden steht mit dem Aufwand an Zeit durchaus nicht im Einklang, sie sind daher nichts weniger als empfehlenswerth.

---

1) Classen, Anleit. zur qualit. u. quantit. Analyse, 7. Auflage.

Amalgamirungs-Methode.

Diese Methode ist im Prinzip mit der elektrolytischen Methode nahe verwandt. Sie wurde von Prof. Dr. Ludwig speziell für den Nachweis des Quecksilbers im Harn vorgeschlagen und wird wie folgt ausgeführt [1]).

Der Harn wird mit Chlorwasserstoffsäure und Zinkpulver behandelt, auf dem Wasserbade erhitzt, dann mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe überlassen. Man dekantirt nun die Flüssigkeit, wäscht das Amalgam auf einem Filter zuerst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit einem Gemisch Alkohol und Aether.

Nach erfolgter Reinigung des Amalgames wird dasselbe bei 60° C. getrocknet und in einem aus schwerschmelzbarem Glase verfertigten, an einem Ende zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Den Metallbeschlag trocknet man im Kohlensäurestrom und wägt. Durch Auflösen des Quecksilbers in Salpetersäure und Zurückwägen des trockenen Rohrstückchens kann leicht die Quantität des Metalls bestimmt werden.

Die Lösung kann zur Ausführung der üblichen Erkennungsreactionen verwendet werden.

Einige haben statt Zinkpulver andere Materiale (Metalle oder Metalllegirungen)[2]) verwendet. So empfiehlt Fürbringer Kupferpulver oder Messingwolle, Paschkisch unechtes Blattgold, J. Müller stark ausgeglühte Kupferpfeilspähne, Almén Messingdraht oder ausgeglühtes Messing, Oorassez ein Kupferdrahtnetz.

---

1) Vogel und Neubauer, Analyse des Harns. Wiesbaden 1890 S. 345.

2) Neubauer und Vogel, Analyse des Harns. Wiesbaden 1890 S. 345.

Winternitz[1]), Wolff und Nega[2]) haben verschiedene Modifikationen vorgeschlagen.

Nach ersterem wird der angesäuerte Harn über eine Kupferdrahtrolle mit einer Geschwindigkeit von 5 Tropfen pro Minute und von unten nach oben fliessen gelassen.

Nach Wolff und Nega sei, um die Methode empfindlicher zu machen, unumgänglich nothwendig, die organische Substanz durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zu zerstören, die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und erst die Lösung des Niederschlags in Königswasser der Untersuchung zu unterwerfen.

Das von Prof. Dr. Ludwig für den Nachweis des Quecksilbers im Harn vorgeschlagene Verfahren kann auch auf andere quecksilberhaltige Lösungen zur Abscheidung des letzteren angewendet werden.

Da aber Zink oder Kupfer in die Lösung eingeführt wird, also zwei Metalle, deren toxische Wirkungen ziemlich vehemente sind und welche auch häufig Veranlassung zu Vergiftungen geben, so wäre auch hier, wie schon bei der elektrolytischen Methode erwähnt wurde, die Möglichkeit benommen, in ein und derselben Lösung auf Quecksilber genannte Metalle zu prüfen. Daher ist eine Theilung der Lösung unerlässlich, was bei geringem Quecksilbergehalt die Bestimmung unsicher macht.

Demnach wäre die Verwendung dieser Methode nur auf jene Fälle beschränkt, wo die Menge des Quecksilbers eine bedeutendere ist.

Doch haften dieser Methode auch andere Fehler an. Es ist nämlich möglich, dass bei dem Trocknen des Zinkpulvers bei 60° C. ein Theil des reduzirten aber nicht legirten Quecksilbers sich verflüchtigen kann.

---

1) Ebendaselbst.

2) Chemik. Centralblatt Jahrg. 1884 S. 498.

Ferner erfordert die Austreibung des legirten Quecksilbers eine so hohe Temperatur, dass auch ein geringer Theil Zink mit überdestillirt. Demnach ist der erhaltene Metallbeschlag niemals reines Quecksilber, sondern ein Gemisch des letzteren mit Zink.

Zudem ist die Zuverlässigkeit der modifizirten Methoden mit dem Aufwand an Zeit nicht im Einklang, sie sind daher nichts weniger als empfehlenswerth.

Ausser den erwähnten Methoden gibt es noch andere, die jedoch weniger wichtig erscheinen, da sie nur äusserst ungenaue Resultate liefern.

Methode Kletzinsky.

Die eine dieser Methoden beruht auf der Löslichkeit des Quecksilberchlorids in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Da jedoch des Quecksilber sowohl im Harn als auch in der Lösung, welche nach der Zerstörung der organischen Substanzen (Methode Fresenius-Babo) erhalten wird, nicht als Sublimat, sondern als ein Doppelsalz enthalten ist, so ist die Löslichkeit desselben in genannten Medien wesentlich verändert und zwar stellt sich dieselbe für die Abscheidung viel ungünstiger als das des einfachen Chlorides [1]).

Man könnte diesem Uebelstand vielleicht dadurch begegnen, dass man die Metalle durch Schwefelwasserstoff fällt, durch Auswaschen von den Alkalichloriden befreit und dann in Königswasser löst. Wir erhalten hiebei zwar das Quecksilber als einfaches Chlorid. Aber selbst in diesem Falle lässt die Methode an Genauigkeit viel zu wünschen übrig.

Die Versuche, welche ich diesbezüglich anstellte, zeigten, dass nie mehr als 60% des vorhandenen Quecksilber-

1) Dragendorff, Ermittelung der Gifte.

chlorides auf diese Weise ausgezogen werden können trotz 3—4maligem Wiederholen der Extraktion.

Eine andere von Merget[1]) in Vorschlag gebrachte Methode ist nur in den Fällen ausführbar, wo man eine einfache Lösung des Quecksilbersalzes vor sich hat.

Die dritte von Mayer[2]) vorgeschlagene Methode ist nach Angaben des Autors speziell für Harnuntersuchungen geeignet. Diese Methode konnte ich leider wegen Mangel an Zeit nicht einer genauen Prüfung unterwerfen. Jedoch scheint der erste Theil, der von Prof. Dr. Dragendorff in seinem Werke beschrieben wird, ein sehr langwieriger zu sein und die Verwendbarkeit für andere Fälle als Harnuntersuchungen sehr fraglich. Der Verfasser selbst sagt, dass bei grossen Mengen von Quecksilber ein Verlust von 8—20% eintreten kann, wenn der Asbestverschluss nicht lang und dicht genug gemacht wird. Da aber ein dichter Asbestverschluss nur sehr schwer herstellbar ist, so folgt daraus der zwingende Schluss, dass ein empfindlicher Verlust an Quecksilber stets stattfindet, ein Umstand, der bei geringen Mengen auch wohl negative Resultate hervorrufen kann.

Was den 2. Theil der Arbeit anbelangt, den Chapius[3]) als die Methode von Mayer beschreibt, muss ich auf Grund der von mir angestellten Versuche als ungenau verwerfen, da ich wohl 60—70%, nie aber 80% des vorhandenen Quecksilbers nach diesem Verfahren erhalten konnte.

Wie schon erwähnt, haften der Fällungsmethode schwer ins Gewicht fallende Nachtheile an. Ich versuchte daher

1) Journal de Pharm. et de Chimie Nr. 19 S. 144.

2) Fres. Zeitschrift Nr. 17 S. 403 original. Dragendorff, Ermittelung der Gifte S. 432.

3) Chapius, Précis de toxicologie. Paris 1890.

einen Weg ausfindig zu machen, der die Umgehung dieser Fehlerquellen gestattet.

Von allen Modifikationen, die ich experimentell prüfte, gab mir die zufriedenstellendsten Resultate die folgende:

Die nach der Zerstörung der organischen Substanz erhaltene Lösung der Metalle wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass noch eine schwach sauere Reaction vorwaltet, dann werden die Metalle der I. und II. Gruppe mit Schwefelwasserstoff gefällt, auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Ammoniak von gewöhnlicher Konzentration längere Zeit je nach der Menge der Schwefelmetalle digerirt. Es löst sich hierbei alles Schwefelarsen, etwas Schwefelantimon und Zinn; der Rückstand wird nun mit Wasser gewaschen, die Waschwässer zu der Lösung zugesetzt und dann mit warmer verdünnter Salpetersäure (1:8) so lange behandelt, bis alles Schwefelblei als Bleinitrat entfernt wurde.

Mit dem Blei zugleich wird auch ein geringer Theil von Kupfer, Silber, Wismuth und Cadmium gelöst. Nach der Trennung der Nitrate von den unzersetzt gebliebenen Schwefelmetallen und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser behandelte ich den Rückstand mit mässig verdünnter Salpetersäure in der Wärme.

Alle im Rückstand unzersetzt verbliebenen Schwefelmetalle werden hierbei, mit Ausnahme des Schwefelgoldes und Schwefelquecksilbers zersetzt, und zwar geht das Schwefelantimon in Antimonoxyd und das Schwefelzinn in Metazinnsäure über, welche beide schwer löslich sind, während die übrigen Metalle leicht lösliche Nitrate bilden.

Man trennt nun durch abermalige Filtration von dem Niederschlag und wäscht diesen so lange mit Wasser nach, bis nicht die kleinste Spur Salpetersäure in der Waschflüssigkeit mehr nachweisbar ist. Nun wird der

Rückstand mit Salzsäure gekocht. Das Antimonoxyd geht als Antimonchlorid in Lösung und kann durch Filtration eliminirt werden; die Metazinnsäure geht in eine in Wasser leicht lösliche Verbindung über, die durch Waschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages mit destillirtem Wasser leicht entfernt werden kann.

Jetzt befindet sich auf dem Filter nur Schwefelquecksilber und eventuell Schwefelgold. Diese werden in Königswasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Ist nur Quecksilber vorhanden, so erhalten wir einen rein weissen Niederschlag von Quecksilberchloridammoniak, bei Gegenwart von Gold wird der Niederschlag durch das sich bildende Knallgold rosa gefärbt.

Um diese Metalle von einander zu trennen, löst man sie in Salzsäure und versetzt die Lösung mit Zinndichlorid (Zinnchlorür) oder aber man verfährt nach der Methode von Prof. Ludwig, indem man die Lösung mit Zinkpulver behandelt.

Durch diese Modifikation wird die Digestion mit Schwefelammonium umgangen, daher auch die Gefahr, durch Lösung Verluste zu erleiden, ausgeschlossen.

Durch Anwendung von sehr verdünnter Salpetersäure ist die Bildung irgend bestimmbarer Mengen schwer löslichen schwefelsauren Bleies unmöglich gemacht, ferner wird, sobald das Quecksilber in eine leicht flüchtige Verbindung übergeführt ist, jede Erhöhung der Temperatur unnöthig, daher ein Verlust durch Verflüchtigung vollkommen vermieden und die Filtrate, welche die anderen Metallgifte enthalten, sind für die weitere Untersuchung tauglich.

Wenn auch die Fehlerquellen, die der Trennung des Quecksilbers durch Fällung mit Schwefelwasserstoff anhaften, umgangen werden können, bietet dieses Verfahren immer noch den grossen Nachtheil, dass es viel Zeit

und Materialaufwand beansprucht Weit kürzer ist die Ausführung des Amalgamirungsverfahrens. Wie aber schon an anderer Stelle gesagt wurde, bietet auch diese gewisse Schwierigkeiten, so dass ihre Anwendung nur auf gewisse Fälle beschränkt werden muss. Es lag daher der Gedanke sehr nahe, das Zink oder Kupfer durch ein solches Metall zu ersetzen, dessen toxische Wirkungen nicht so heftig sind und welches auch nicht so häufig zu Unglücksfällen Veranlassung gibt als die beiden letzteren.

Bekanntlich ist aber von allen Metallen das Eisen dasjenige, das nur in äusserst grossen Dosen in den menschlichen Organismus eingeführt, nachtheilig auf die Gesundheit wirkt. Ja einige Toxicologen rechnen dasselbe gar nicht zu den Giften.

Ausser dieser Eigenschaft besitzt das Eisen noch einige andere Vorzüge vor dem Zink und Kupfer:

1) ist es wohlfeiler,

2) kann es leicht frei von anderen metallischen Beimengungen erhalten werden,

3) die Fällung des Quecksilbers findet schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig statt,

4) das Ausbreiten des Quecksilbers geht bei viel niedrigerer Temperatur vor sich als bei Anwendung von Kupfer oder Zinkpulver. Ausserdem destillirt nie Eisen mit über, so dass der Metallbeschlag stets rein erhalten wird.

Ich stellte daher mit diesem Metall Versuche an und fand, dass das Ergebniss meinen Erwartungen vollkommen entsprach, da die Ausführung noch weniger Zeit beansprucht als mit Zink oder Kupfer und die Resultate an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Das bei der Bestimmung einzuhaltende Verfahren ist folgendes:

Die nach der Zerstörung der organischen Substanz erhaltene Lösung wird mit einem Ueberschuss von reinem Eisenpulver 10—20 Minuten geschüttelt, dann lässt man absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht durch Decantation das quecksilberhaltige Eisenpulver zuerst mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol und Aether, was jedoch rasch ausgeführt werden muss, um einer Oxydation des Eisens vorzubeugen.

Nun sammelt man das Eisenpulver auf einem gut ausgeglühten Asbest-Filter und lässt die noch vorhandene Waschflüssigkeit abtropfen. Papier-Filter sind besonders bei quantitativen Bestimmungen zu vermeiden, da das Eisenpulver so fest auf demselben anhaftet, dass es nur sehr schwer vollständig abgelöst werden kann. Nie gelingt es aber, dasselbe frei von Papierfaser zu erhalten, welche bei der Austreibung des Quecksilbers Veranlassung zur Bildung empyreumatischer Gase geben, die den Verlauf der Arbeit nachtheilig beeinflussen.

Das bei gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknete Eisenpulver wird in ein an einem Ende zugeschmolzenes, etwa 6 mm weites und 15—20 cm langes Verbrennungsrohr gefüllt, dann gibt man darauf einen lockeren Asbest-Pfropf, dann eine Schichte granulirtes Kupfer und schliesst das Ganze mit einem zweiten Asbest-Pfropf, hierrauf wird das offene Ende des Rohres nahezu kapillar ausgezogen. Erhitzt man nun auf einem Verbrennungsofen (es genügt auch ein einfacher Bunsen'scher Gasbrenner) zuerst die Kupferschichte, dann das quecksilberhaltige Eisenpulver, so beginnt alsbald das Quecksilber zu destilliren und kondensirt sich in dem engeren Theil des Rohres, welches dann den bereits erwähnten Operationen unterworfen werden kann.

Wie aus folgenden Beleganalysen ersichtlich, sind die Resultate zufriedenstellend.

Bei jedem der angeführten Versuche habe ich die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids mit einem Gemenge von Theilen verschiedener Organe, wie Leber, Milz, Eingeweide etc. mit Blut und Harn 24 Stunden stehen gelassen, worauf ich die organische Materie nach der Methode Fresenius-Babo zerstörte, und die so erhaltene Lösung unterwarf ich der Analyse.

	Quecksilberchlorid in gr	Arsenigsaures Natron in gr	Kupferchlorid in gr	Erhaltenes metallisches Quecksilber in gr	Erhaltenes Schwefelarsen in gr	Erhaltenes Schwefelkupfer in gr	Dem metallischen Quecksilber entsprechende Menge $HgCl_2$	Dem Schwefelarsen entsprechende Menge Na_3AsO_3	Dem Schwefelkupfer entsprechende Menge $CuCl_2$
1.	$0{\cdot}^{100}$	$0{\cdot}^{010}$	—	$0{\cdot}^{073}$	nur qualit.	—	$0{\cdot}^{0985}$ gr	—	—
2.	$0{\cdot}^{010}$	—	$0{\cdot}^{010}$	$0{\cdot}^{007}$	—	nur qualit.	$0{\cdot}^{0094}$ „	—	—
3.	$0{\cdot}^{005}$	$0{\cdot}^{005}$	$0{\cdot}^{005}$	$0{\cdot}^{0035}$	nur qualit.	nur qualit.	$0{\cdot}^{0047}$ „	—	—
4.	0^{003}	$0{\cdot}^{010}$	—	$0{\cdot}^{002}$	$0{\cdot}^{006}$	—	$0{\cdot}^{0027}$ „	$0{\cdot}^{0092}$ gr	
5.	0^{002}	—	$0{\cdot}^{010}$	$0{\cdot}^{0014}$	—	$0{\cdot}^{009}$	$0{\cdot}^{0019}$ „	—	$0{\cdot}^{0093}$ gr

Hinsichtlich der Bestimmung des Quecksilbers sei noch erwähnt, dass es nach meinen Erfahrungen als Metall am vortheilhaftesten bestimmt werden kann, denn in diesem Zustande ist es am sichersten von anderen Metallen zu unterscheiden.

Nur in den Fällen, wo die Menge eine so geringe ist, dass der schwache Anflug selbst für bewaffnete Augen nicht zu einem wahrnehmbaren Tropfen vereinigt werden kann, erscheinen die Erkennungsreactionen unumgänglich nöthig.

Litteratur.

1) Prof. Dr. Dragendorff, Ermittelung der Gifte. Göttingen 8888.

2) R. Otto, Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1884.

3) Prof. Dr. E. Ludwig, Medizinische Chemie. Wien u. Leipzig 1885.

4) Fr. Mohr, Toxicologie. Braunschweig 1874.

5) Chapuis, Précis de toxicologie. Paris 1889.

6) Rabuteau, Elements de toxicologie. Paris 1873.

7) Prof. Dr. R. Fresenius, Einl. in Qual. u. Quant. chem. Analyse.

8) Gorup-Besanez, Physiologische Chemie. Braunschweig 1881.

9) Fr. Mohr, Lehrbuch der Filtrirmethode. 3. Auflage.

10) Neubauer u. J. Vogel, Analyse des Harns. Wiesbaden 1890.

11) Rokitansky, Pathologische Anatomie Bd. II, 1856.

12) Eulenburg, Realencyclopädie der ges. Heilkunde. Lieferung 155—156.

13) Virchow, Archiv Bd. XVIII.

14) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. Berlin VIII 24, XVIII 103, XIX 15, XXV 404.

15) Zeitschrift für angewandte Chemie. Heft 12, 1891.

16) Pharmazeutische Centralhalle Nr. 28, 1888.

17) Zeitschrift für analytische Chemie, Fresenius Nr. 17, Nr. 28, 17. u. 28. Jahrg.

18) Deutsche Medicinische Wochenschrift Nr. 21.

19) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1884.

20) Journal de Pharmacie et de Chimie Nr. 19, Nr. 43.

21) Journal für praktische Chemie Nr. 31.

22) Chemiker-Zeitung Nr. 18, 1886.